

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-139743  
 (43)Date of publication of application : 13.05.2004

(51)Int.CI. H01M 10/40  
 H01M 4/02  
 H01M 4/58

(21)Application number : 2002-297739 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD  
 (22)Date of filing : 10.10.2002 (72)Inventor : KITAO HIDEKI  
 INOUE TAKAO  
 YANAGIDA KATSUISA  
 NAKANISHI NAOYA  
 FUNABASHI ATSUHIRO  
 NOMA TOSHIYUKI

(30)Priority

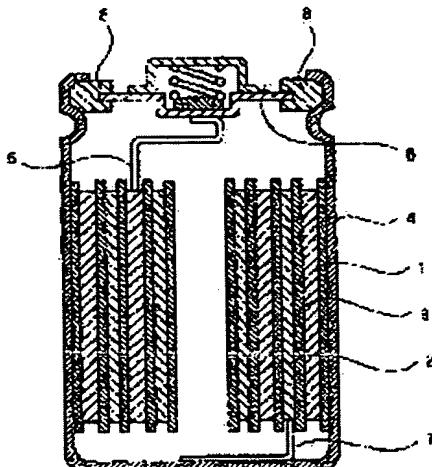
Priority number : 2002240610 Priority date : 21.08.2002 Priority country : JP

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with high capacity, high thermal stability at high temperature, high storage characteristics, and excellent high-rate discharge characteristics.

**SOLUTION:** In the nonaqueous electrolyte secondary battery having a positive electrode, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte, a mixture of at least one of a lithium nickel composite oxide represented by composition formula,  $LiNiaM11-aO2$  and a lithium cobalt composite oxide represented by composition formula,  $LiCobM21-bO2$ , and a lithium manganese composite oxide is used in a positive active material, and at least a saturated cyclic carbonate and an unsaturated cyclic carbonate having a double bond of carbon are included in the nonaqueous electrolyte, and the content of the unsaturated cyclic carbonate having the double bond of carbon is specified to a range of  $1.0 \times 10^{-8}$  to  $2.4 \times 10^{-4}$  per mA of the capacity of the positive electrode.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-139743

(P2004-139743A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>H01M 10/40  
H01M 4/02  
H01M 4/58

F 1

H01M 10/40  
H01M 4/02  
H01M 4/02  
H01M 4/58

テーマコード(参考)

A 5H029  
C 5H050  
D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2002-297739 (P2002-297739)

(22) 出願日

平成14年10月10日 (2002.10.10)

(31) 優先権主張番号

特願2002-240610 (P2002-240610)

(32) 優先日

平成14年8月21日 (2002.8.21)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100087572

弁理士 松川 克明

(72) 発明者 北尾 英樹

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 井上 尊夫

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 柳田 勝功

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

最終頁に続く

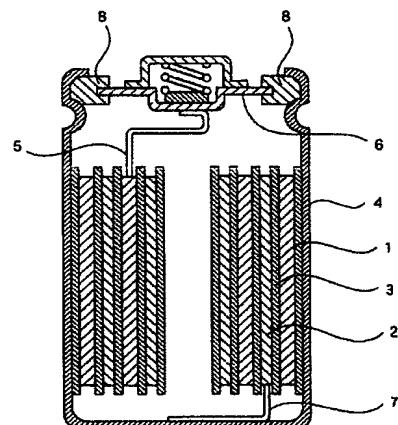
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

## (57) 【要約】

【課題】高容量で、高温での熱的安定性や保存特性等に優れると共に、高率放電特性にも優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】正極1と負極2と非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、正極活性物質に、組成式 $L_{1-x}Ni_xM_{1-x}O_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物と組成式 $L_{1-x}Co_xM_{2-x}O_2$ で表されるリチウムコバルト複合酸化物とから選択される少なくとも1種と、リチウムマンガン複合酸化物との混合物を用いると共に、非水電解液に、少なくとも飽和環状炭酸エステルと炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルとを含有させ、炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルの含有量を正極容量1mA<sup>h</sup>当たり $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.4 \times 10^{-4}$ gの範囲にした。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

リチウムの吸蔵・放出が可能な正極と、リチウムの吸蔵・放出が可能な負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極を構成する正極活物質に、組成式  $LiNi_xM_1_{1-x}O_2$  (式中、M1はB, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Inから選択される少なくとも一種類の元素であり、 $0 < a \leq 1$  の条件を満たす。) で表されるリチウムニッケル複合酸化物と組成式  $LiCo_bM_2_{1-b}O_2$  (式中、M2はB, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Inから選択される少なくとも一種類の元素であり、 $0 < b \leq 1$  の条件を満たす。) で表されるリチウムコバルト複合酸化物とから選択される少なくとも1種と、リチウムマンガン複合酸化物との混合物を用いると共に、上記の非水電解液に、少なくとも飽和環状炭酸エステルと不飽和炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルとを含有させ、炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルの含有量が正極容量  $1 \text{ mAh}$  当たり  $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.4 \times 10^{-4} \text{ g}$  の範囲であることを特徴とする非水電解質二次電池。  
10

## 【請求項2】

請求項1に記載した非水電解質二次電池において、前記のリチウムマンガン複合酸化物の結晶構造がスピネル構造を有することを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載した非水電解質二次電池において、上記の炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルがビニレンカーボネートであることを特徴とする非水電解質二次電池。  
20

## 【請求項4】

請求項1～3の何れか1項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極における負極活物質に、芯材となる第1の黒鉛材料の表面の一部又は全部をこの第1の黒鉛材料より結晶性の低い第2の炭素材料で被覆させた低結晶性炭素被覆黒鉛を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【請求項5】

請求項4に記載した非水電解質二次電池において、上記の低結晶性炭素被覆黒鉛として、アルゴンレーザーラマンにより測定した  $1350 \text{ cm}^{-1}$  の強度IAと、 $1580 \text{ cm}^{-1}$  の強度IBとの強度比 (IA/IB) が  $0.2 \sim 0.3$  の範囲のものを用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。  
30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極と、リチウムの吸蔵・放出が可能な負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池に係り、特に、高容量で、高温での熱的安定性や保存特性等に優れると共に、高率放電特性にも優れた非水電解質二次電池に関するものである。

## 【0002】

40

## 【従来の技術】

近年、高出力、高エネルギー密度の新型二次電池として、電解質に非水電解液を用い、リチウムの酸化、還元を利用した軽量かつ高容量であり、充放電サイクル特性にも優れた高起電力の非水電解質二次電池が利用されるようになった。

## 【0003】

そして、このような非水電解質二次電池においては、その正極における正極活物質として、 $LiCoO_2$  等のリチウムコバルト複合酸化物や、 $LiNiO_2$  等のリチウムニッケル複合酸化物や、 $LiMn_2O_4$  等のリチウムマンガン複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物が一般に用いられている。

## 【0004】

50

ここで、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のリチウムマンガン複合酸化物を用いた場合、 $\text{LiCoO}_2$  等のリチウムコバルト複合酸化物や、 $\text{LiNiO}_2$  等のリチウムニッケル複合酸化物を用いた場合に比べて、熱安定性が高いが、容量が低くなつて、高容量の非水電解質二次電池が得られなくなり、さらに保存特性や充放電サイクル特性も悪いという問題があつた。

#### 【0005】

このため、近年においては、正極活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のリチウムマンガン複合酸化物と  $\text{LiNiO}_2$  等のリチウムニッケル複合酸化物とを混合させたものを用い、非水電解質二次電池における容量を高めると共に、高温環境下における保存特性や充放電サイクル特性を向上させるようにしたものが提案されている（例えば、特許文献1。 10）。

#### 【0006】

しかし、このように正極活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のリチウムマンガン複合酸化物と  $\text{LiNiO}_2$  等のリチウムニッケル複合酸化物とを混合させたものを用いた場合においても、高温環境下における保存特性を十分に改善することは困難であった。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特許第3024636号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

20

この発明は、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極と、リチウムの吸蔵・放出が可能な負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、特に、正極における正極活物質や非水電解液について検討を行い、高容量で、高温での熱的安定性や保存特性等に優れると共に、高率放電特性にも優れた非水電解質二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

この発明における非水電解質二次電池においては、上記のような課題を解決するため、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極と、リチウムの吸蔵・放出が可能な負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極を構成する正極活物質に、組成式  $\text{LiNi}_a\text{M}_1_{1-a}\text{O}_2$  (式中、M1はB, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Inから選択される少なくとも一種類の元素であり、 $0 < a \leq 1$  の条件を満たす。) で表されるリチウムニッケル複合酸化物と組成式  $\text{LiCo}_b\text{M}_2_{1-b}\text{O}_2$  (式中、M2はB, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Inから選択される少なくとも一種類の元素であり、 $0 < b \leq 1$  の条件を満たす。) で表されるリチウムコバルト複合酸化物とから選択される少なくとも1種と、リチウムマンガン複合酸化物との混合物を用いると共に、上記の非水電解液に、少なくとも飽和環状炭酸エステルと炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルとを含有させるようにし、この炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルの含有量が正極容量  $1 \text{ mAh}$  当たり  $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.4 \times 10^{-4} \text{ g}$  の範囲になるようにしたのである。 40

#### 【0010】

そして、この発明における非水電解質二次電池のように、正極活物質として、上記のようなりチウムニッケル複合酸化物とリチウムコバルト複合酸化物とから選択される少なくとも1種と、リチウムマンガン複合酸化物との混合物を用いると、リチウムマンガン複合酸化物だけを用いる場合に比べて、非水電解質二次電池における容量が向上すると共に、充放電の電圧領域が低くなり、高温環境下において正極活物質と非水電解液とが反応するのが抑制されて、保存特性や充放電サイクル特性が向上されるようになり、特に、結晶構造がスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用いた場合には、さらに十分な効果が得られるようになる。

50

## 【0011】

また、上記のように少なくとも飽和環状炭酸エステルと炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルとを含有する非水電解液を用いると、炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルによって、正極活物質とこの非水電解液とが反応するのが一層抑制されると共に、負極に適切な被膜が形成されて、正極から溶出したマンガンが負極と反応するのも抑制され、高温環境下における保存特性がさらに向上すると考えられる。

## 【0012】

また、上記のように少なくとも飽和環状炭酸エステルと炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルとを含有する非水電解液を用いるにあたり、炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルの含有量を正極容量  $1 \text{ mA h}$  当たり  $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.4 \times 10^{-10} \text{ g}$  の範囲にしたのは、その量が少ないと、上記のように正極活物質と非水電解液とが反応したり、正極から溶出したマンガンが負極と反応したりするのを十分に抑制することができなくなる一方、その量が多くなり過ぎると、炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルが非水電解液中に多く残って、非水電解液におけるイオン伝導性が低下し、高率放電特性が悪くなり、高電流での放電容量が低下するためである。

## 【0013】

ここで、この非水電解質二次電池における高率放電特性や保存特性を向上させるためには、正極活物質に用いる上記のリチウムニッケル複合酸化物やリチウムコバルト複合酸化物として、その BET 比表面積が  $0.2 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲であり、平均粒径が  $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$  の範囲のものを用いることが好ましい。

20

## 【0014】

また、この非水電解質二次電池における放電電圧領域を広めると共に高率放電特性を向上させるためには、正極活物質における上記のリチウムニッケル複合酸化物として、特に、組成式  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{M}_3^{1-d}\text{O}_2$  (式中、M<sub>3</sub> は B, Mg, Al, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In から選択される少なくとも一種類の元素であり、 $0 < c \leq 1$ ,  $0.1 < d \leq 1$  の条件を満たす。) を用いることが好ましく、この中でも上記の M<sub>3</sub> が Co, Al, Mg, Cr であることが好ましく、特に M<sub>3</sub> が Co である  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-d}\text{O}_2$  を用いることがより好ましい。さらに、この非水電解質二次電池における熱安定性を高めるためには、  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-d}\text{O}_2$  が特に  $0 < c < 0.5$ ,  $0.1 < d < 0.6$  の範囲の組成であることが好ましい。

30

## 【0015】

また、この非水電解質二次電池における保存特性や充放電容量を向上させるためには、正極活物質における上記のリチウムマンガン複合酸化物として、組成式  $\text{Li}_{1+\epsilon}\text{Mn}_2-\epsilon\text{M}_4\text{O}_4$  (式中、M<sub>4</sub> は B, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In, Cr から選択される少なくとも一種類の元素であり、 $0 \leq \epsilon \leq 0.5$ ,  $0 \leq f \leq 1$  の条件を満たす。) であり、平均粒径が  $5 \sim 15 \mu\text{m}$  の範囲のものを用いることが好ましく、特に上記の M<sub>4</sub> が Al, Mg のものがより好ましい。

40

## 【0016】

さらに、この非水電解質二次電池における熱安定性を高めると共に充放電容量を向上させるためには、上記のリチウムニッケル複合酸化物とリチウムコバルト複合酸化物とから選択される少なくとも 1 種と、リチウムマンガン複合酸化物との混合比を、重量比で 20 : 80 ~ 80 : 20 の範囲にすることが好ましい。

## 【0017】

また、この発明における非水電解質二次電池において、非水電解液に用いる上記の炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルとしては、例えば、ビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、4, 5-ジエチルビニレンカーボネート、4, 5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-エチル-5-メチルビニレンカーボネート、4-エチル-5-プロピルビニレンカーボネート、4-メチル-5-プロピルビニレンカーボネート、4-

50

ボネート等を用いることができ、特に非水電解質二次電池における保存特性をより向上させるためには、ビニレンカーボネートを用いることが好ましい。

【0018】

また、上記の非水電解液に用いる飽和環状炭酸エステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等を用いることができ、これらを2種以上混合させて用いることもでき、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒を用いることが好ましい。

【0019】

また、上記の非水電解液に、上記の炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルと飽和環状炭酸エステルとの他に、鎖状炭酸エステルを含有させると、非水電解液の粘度が低くなつて、常温や高温での容量維持率や、低温放電特性が向上する。ここで、上記の鎖状炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等を用いることができ、これらを2種以上混合させて用いることもできる。

【0020】

さらに、上記の非水電解液には、上記の炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルや不飽和環状炭酸エステルや鎖状炭酸エステルの他に、一般に使用されている酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類を加えることも可能である。

【0021】

また、上記の非水電解液における電解質としては、非水電解質二次電池において一般に使用されているものを用いることができ、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{21}\text{,1}\text{S}\text{O}_2)$  ( $\text{C}_m\text{F}_{2m}$ ,

$\text{,SO}_2$ ) (式中、1, mは1以上の整数である。)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)$  ( $\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2$ ) ( $\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2$ ) (式中、p, q, r

は1以上の整数である。)等を用いることができ、これらの電解質を2種以上組み合わせて使用してもよい。なお、非水電解液における電解質の濃度は、一般に0.1~1.5mol/l、好ましくは0.5~1.5mol/lになるようとする。

【0022】

また、この発明における非水電解質二次電池において、上記の負極における負極活物質としては、従来より一般に使用されている公知のものを用いることができ、例えば、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料を使用することができる。

【0023】

ここで、十分な電池容量が得られるようにするためには、負極活物質に黒鉛を用いることが好ましい。さらに、この負極活物質に、芯材となる第1の黒鉛材料の表面の一部又は全部をこの第1の黒鉛材料より結晶性の低い第2の炭素材料で被覆させた低結晶性炭素被覆黒鉛を用いると、表面における低結晶性炭素によってリチウムイオンの受け入れ性が高まり、非水電解質二次電池における高率放電特性がさらに向上するようになる。なお、黒鉛の表面に低結晶性炭素を被覆させるにあたっては、乾式法や湿式法或いは液相法、気相法又は部分気相法等を用いることができる。

【0024】

また、上記のように芯材となる第1の黒鉛材料の表面の一部又は全部をこの第1の黒鉛材料より結晶性の低い第2の炭素材料で被覆させた低結晶性炭素被覆としては、ラマン分光法により求められる1350/cmの強度IAと、1580/cmの強度IBとの強度比

(I A / I B) が 0.2 ~ 0.3 の範囲のものを用いることが好ましい。1580 / cm のピークは黒鉛構造に近い六方対称性をもった積層に起因して得られるピークであるのにに対して、1350 / cm のピークは炭素局部の乱れた低結晶性構造に起因して得られるピークであり、上記の I A / I B の値が大きいほど、表面における低結晶性炭素の割合が大きくなる。そして、上記の I A / I B の値が 0.2 未満になると、黒鉛の表面における低結晶性炭素の割合が少なくなって、リチウムイオンの受け入れ性を十分に高めることが困難になる一方、I A / I B の値が 0.3 を越えると、低結晶性炭素の量が多くなって黒鉛の割合が低下し、電池容量が低下するためである。

## 【0025】

## 【実施例】

10

以下、この発明における非水電解質二次電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例に係る非水電解質二次電池は、高容量で、高温での保存特性に優れると共に、高率放電特性にも優れているということを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明に係る非水電解質二次電池は下記の実施例に示したものに限定されるものでなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

## 【0026】

## 【実施例1】

実施例1においては、下記のようにして作製した正極と負極と非水電解液とを用い、図1に示すような円筒型で定格容量が 1.5 Ah になった非水電解質二次電池を作製した。

## 【0027】

20

## 【正極の作製】

正極を作製するにあたっては、正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  で表されるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と、 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物と 1 : 1 の重量比で混合したものを用いた。

## 【0028】

そして、上記の正極活物質と、導電剤である炭素と、結着剤であるポリフッ化ビニリデンとを、90 : 5 : 5 の重量比になるように混合し、これに N-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーを調製し、このスラリーを厚みが 20 μm のアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布し、これを真空乾燥させて正極を作製した。

30

## 【0029】

## 【負極の作製】

負極を作製するにあたっては、負極活物質に黒鉛粉末を使用し、この黒鉛粉末と結着剤であるポリフッ化ビニリデンとが 95 : 5 の重量比になるように混合し、これに N-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーを調製し、このスラリーを厚みが 20 μm の銅箔の両面にドクターブレード法により塗布し、これを真空乾燥させて負極を作製した。ここで、負極活物質に用いた上記の黒鉛粉末について、アルゴンレーザーラマンにより測定した 1350 / cm の強度 I A と、1580 / cm の強度 I B との強度比 (I A / I B) は 0.16 であった。

## 【0030】

40

## 【非水電解液の作製】

非水電解液を作製するにあたっては、不飽和環状炭酸エステルのエチレンカーボネート (EC) と鎖状炭酸エステルのジエチルカーボネート (DEC) とを 3 : 7 の体積比で混合させた混合溶媒に LiPF<sub>6</sub> を 1 mol / l の割合で溶解させた後、これに炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルであるビニレンカーボネート (VC) を上記の正極容量 1 mA h 当たり  $1.3 \times 10^{-4}$  g になるように添加させて非水電解液を作製した。

## 【0031】

## 【電池の作製】

電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記のようにして作製した正極1と負極2との間にセパレータ3としてリチウムイオン透過性のポリプロピレン製の微多孔膜を

50

介在させ、これらをスパイアル状に巻いて電池缶4内に収容させた後、この電池缶4内に上記の非水電解液を注液して封口し、正極1を正極リード5を介して正極蓋6に接続させると共に、負極2を負極リード7を介して電池缶4に接続させ、電池缶4と正極蓋6とを絶縁パッキン8により電気的に分離させた。

## 【0032】

## (比較例1)

比較例1においては、上記の実施例1における非水電解液の作製において、炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルであるビニレンカーボネート(VC)を加えないようにし、それ以外は上記の実施例1の場合と同様にして、比較例1の非水電解質二次電池を作製した。

10

## 【0033】

## (比較例2)

比較例2においては、上記の実施例1における正極の作製において、正極活物質として、 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物だけを使用し、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物は加えないようにした。

## 【0034】

そして、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして比較例2の非水電解質二次電池を作製した。

20

## 【0035】

## (比較例3)

比較例3においては、上記の実施例1における正極の作製において、上記の比較例2の場合と同様に、正極活物質として、 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物だけを使用し、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物は加えないようとした。また、非水電解液の作製においては、上記の比較例1の場合と同様に、炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルであるビニレンカーボネート(VC)を加えないようにした。

## 【0036】

そして、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして比較例3の非水電解質二次電池を作製した。

30

## 【0037】

次に、上記のようにして作製した実施例1及び比較例1～3の各非水電解質二次電池をそれぞれ25℃の室温下において、充電電流500mAで充電終止電圧4.2Vまで充電させた後、放電電流500mAで放電終止電圧3.0Vまで放電させ、これを1サイクルとして、10サイクルの充放電を繰り返して行い、それぞれ10サイクル目の放電容量Y1(mAh)を測定し、その結果を下記の表1に示した。

## 【0038】

次いで、上記の10サイクル後の各非水電解質二次電池をそれぞれ25℃の室温下において、充電電流500mAで充電終止電圧4.2Vまで充電させた後、各非水電解質二次電池をそれぞれ45℃の恒温槽内で30日間保存し、その後、25℃の室温下に戻し、それぞれ放電電流500mAで放電終止電圧3.0Vまで放電させて、各非水電解質二次電池における保存後の放電容量Y2(mAh)を測定し、下記の式により容量維持率(%)を求め、その結果を下記の表1に示した。

40

## 【0039】

容量維持率(%) =  $(Y_2 / Y_1) \times 100$

## 【0040】

また、上記のよう放電させた各非水電解質二次電池からそれぞれ負極を取り出し、各負極に析出したMn量を測定して、負極活物質の黒鉛に対するMnの重量比率(wt%)を求め、その結果を下記の表1に合わせて示した。

50

## 【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

	非水電解液	正極活物質	Y 1 (mAh)	容量維持 率 (%)	Mn 量 (wt%)
実施例 1	EC+DEC+VC	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2^+$ $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$	160	95	$4.0 \times 10^{-3}$
比較例 1	EC+DEC	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2^+$ $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$	160	80	$6.0 \times 10^{-2}$
比較例 2	EC+DEC+VC	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$	105	80	0.9
比較例 3	EC+DEC	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$	105	70	1.5

10

## 【 0 0 4 2 】

この結果から明らかなように、正極活物質にリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物とスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物とを混合させたものを用いた実施例 1 及び比較例 1 の非水電解質二次電池は、正極活物質にスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物だけを使用した比較例 2, 3 の非水電解質二次電池に比べて放電容量が大きくなっていた。

20

## 【 0 0 4 3 】

また、正極活物質にリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物とスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物とを混合させたものを用いると共に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとビニレンカーボネートとを加えた非水電解液を使用した実施例 1 の非水電解質二次電池は、比較例 1 ~ 3 の各非水電解質二次電池に比べて、容量維持率が高くなつて保存特性が向上しており、また負極に析出した Mn 量も少なくなつていた。なお、上記の各非水電解質二次電池における非水電解液中の Mn 量を測定したところ、30 検出限界以下であり、正極から溶出した Mn は負極に析出したと考えられる。

30

## 【 0 0 4 4 】

( 実施例 2 及び比較例 4, 5 )

実施例 2 及び比較例 4, 5においては、上記の実施例 1 における非水電解液の作製において、非水電解液に加えるビニレンカーボネート (VC) の量だけを変更し、添加させるビニレンカーボネート (VC) の量を、図 2 に示すように、実施例 2 では正極容量 1 mAh 当たり  $2.4 \times 10^{-4}$  g、比較例 4 では正極容量 1 mAh 当たり  $4.0 \times 10^{-4}$  g、比較例 5 では正極容量 1 mAh 当たり  $7.0 \times 10^{-4}$  g にし、それ以外は上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 2 及び比較例 4, 5 の各非水電解質二次電池を作製した。

40

## 【 0 0 4 5 】

次に、上記のように作製した実施例 2 及び比較例 4, 5 の各非水電解質二次電池と、前記のように作製した実施例 1 及び比較例 1 の各非水電解質二次電池とを使用し、それぞれ 25 °C の室温下において、充電電流 500 mA で充電終止電圧 4.2 V まで充電させた後、放電電流 500 mA で放電終止電圧 3.0 V まで放電させ、これを 1 サイクルとして、10 サイクルの充放電を繰り返して行い、その後、それぞれ充電電流 500 mA で充電終止電圧 4.2 V まで充電させた後、放電電流 300 mA で放電終止電圧 3.0 V まで放電させて、各非水電解質二次電池における 300 mA での放電容量 X 1 (mAh) を測定した。

## 【 0 0 4 6 】

次いで、上記の各非水電解質二次電池をそれぞれ 25 °C の室温下において、充電電流 50 50

0 mA で充電終止電圧 4.2 V まで充電させた後、放電電流 4500 mA の高電流で放電終止電圧 3.0 V まで放電させて、各非水電解質二次電池における 4500 mA での放電容量  $X_2$  (mA h) を測定し、下記の式により、各非水電解質二次電池における高率放電特性 (%) を求め、その結果を下記の図 2 に示した。

## 【0047】

$$\text{高率放電特性 (\%)} = (X_2 / X_1) \times 100$$

## 【0048】

この結果から明らかなように、非水電解液に加えるビニレンカーボネート (VC) の量を正極容量 1 mA h 当たり  $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.4 \times 10^{-4}$  g の範囲にした実施例 1, 2 の非水電解質二次電池は、ビニレンカーボネート (VC) の添加量をさらに多くした比 10 較例 4, 5 の非水電解質二次電池に比べて、高率放電特性が大きく向上していた。

## 【0049】

## (実施例 3)

実施例 3 においては、上記の実施例 1 における負極の作製において、負極活物質として、黒鉛粉末と炭化水素とを加熱状態で接触させて、黒鉛粉末の表面に低結晶性炭素を被覆させた低結晶性炭素被覆黒鉛を用いるようにし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして負極を作製した。なお、上記のようにして黒鉛粉末の表面を低結晶性炭素で被覆した低結晶性炭素被覆黒鉛について、アルゴンレーザーラマンにより測定した  $1350/\text{cm}$  の強度 IA と、 $1580/\text{cm}$  の強度 IB との強度比 (IA/IB) は 0.22 であった。

20

## 【0050】

そして、上記のようにして作製した負極を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 3 の非水電解質二次電池を作製した。

## 【0051】

次いで、このようにして作製した実施例 3 の非水電解質二次電池についても、上記の実施例 1 の非水電解質二次電池の場合と同様にして、容量維持率 (%) 及び高率放電特性 (%) を求め、その結果を、上記の実施例 1 の非水電解質二次電池の結果と合わせて下記の表 2 に示した。

## 【0052】

## 【表 2】

30

	負極活物質の IA/IB 値	容量維持率 (%)	高率放電特性 (%)
実施例 3	0.22	95	96.5
実施例 1	0.16	95	95.0

40

## 【0053】

この結果から明らかなように、負極活物質に表面を低結晶性炭素で被覆した低結晶性炭素被覆黒鉛粉末を用いた実施例 3 の非水電解質二次電池は、負極活物質に表面を低結晶性炭素で被覆していない黒鉛粉末を用いた実施例 1 の非水電解質二次電池と同様に、高い容量維持率が得られると共に、実施例 1 の非水電解質二次電池よりもさらに高い高率放電特性が得られた。

## 【0054】

50

## 【発明の効果】

以上詳述したように、この発明における非水電解質二次電池においては、正極活物質として、前記のようなリチウムニッケル複合酸化物とリチウムコバルト複合酸化物とから選択される少なくとも1種と、リチウムマンガン複合酸化物との混合物を用いるようにしたため、リチウムマンガン複合酸化物単独の場合に比べて、非水電解質二次電池における容量が向上すると共に、充放電の電圧領域が低くなり、高温環境下において正極活物質と非水電解液とが反応するのが抑制されて、保存特性や充放電サイクル特性が向上されるようになった。

## 【0055】

また、この発明における非水電解質二次電池においては、上記のように少なくとも不飽和環状炭酸エステルと炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルとを含有する非水電解液を用い、炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルの含有量が正極容量1mA当たり $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.4 \times 10^{-4}$ gの範囲になるようにしたため、高温環境下における保存特性がさらに向上すると共に、高率放電特性が低下するということもなく、高電流でも十分な放電容量が得られるようになった。

## 【図面の簡単な説明】

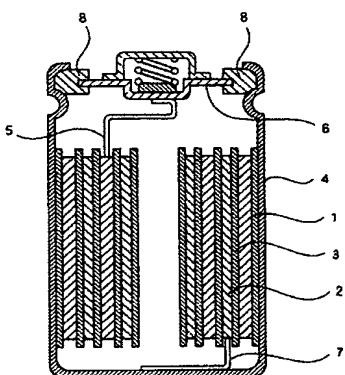
【図1】この発明の実施例及び比較例において作製した非水電解質二次電池の概略断面図である。

【図2】この発明の実施例1、2及び比較例1、4、5の非水電解質二次電池において、非水電解液に添加させる正極容量1mA当たりのビニレンカーボネット(VC)の量と、20高率放電特性(%)との関係を示した図である。

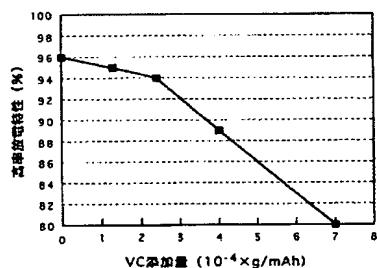
## 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

## 【図1】



## 【図2】



---

フロントページの続き

(72) 発明者 中西 直哉  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 船橋 淳浩  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 能間 俊之  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ04 AK03 AL07 AM03 HJ00 HJ01 HJ02 HJ19  
5H050 AA02 AA09 BA17 CA08 CA09 CA29 CB07 DA02 DA03 HA02